

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. November 2002 (21.11.2002)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
PCT WO 02/092866 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C22C 29/00** [DE/DE]; Michaelstrasse 22, 45138 Essen (DE). **KASSEL, Dieter** [DE/DE]; Speckbahn 36, 58456 Witten (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/01710
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. Mai 2002 (13.05.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 24 051.1 16. Mai 2001 (16.05.2001) DE
101 30 590.7 27. Juni 2001 (27.06.2001) DE
- (74) Anwalt: **VOMBERG, Friedhelm**; Schulstrasse 8, 42653 Solingen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, HU, IL, IN, JP, PL, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **WIDIA GMBH** [DE/DE]; Münchener Strasse 90, 45145 Essen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DREYER, Klaus**
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: VERBUNDWERKSTOFF UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a composite material, comprising a hard metal or cermet substrate body, coated with at least one diamond layer. According to the invention, the adhesion of the diamond layer on fine-grained hard metal or cermet substrate bodies may be improved, whereby the C content of the hard metal or cermet substrate body lies between 89 % and 99 %, preferably between 94 % and 99 % of the maximum possible content at which C porosity occurs, or, for hard metal substrate bodies with Co binder, the magnetic saturation polarisation is 89 to 99 %, preferably 94 to 99 % of the maximum saturation polarisation $4 \pi \sigma_{\max} = 2 \text{ Co} - 2,2 \text{ Cr}_3\text{C}_2$ (Co and Cr₃C₂ each given in mass % and $4 \pi \sigma_{\max}$ in $\mu\text{T} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff, bestehend aus einem Hartmetall- oder Cermet-Substratkörper, der mit mindestens einer Diamantschicht überzogen ist. Um die Haftung der Diamantbeschichtung auf feinkörnigen Hartmetall- oder Cermet-Substratkörpern zu verbessern, wird vorgeschlagen, dass der C-Gehalt des Hartmetall- oder Cermet-Substratkörpers zwischen 89 % und 99 %, vorzugsweise zwischen 94 % und 99 %, des maximal möglichen Gehaltes, bei der C-Porosität auftritt, beträgt oder bei Hartmetall-Substratkörpern mit Co-Binder die magnetische Sättigungspolarisation 89 bis 99 %, vorzugsweise 94 bis 99 % der maximalen magnetischen Sättigungspolarisation $4 \pi \sigma_{\max} = 2 \text{ Co} - 2,2 \text{ Cr}_3\text{C}_2$ beträgt (Co und Cr₃C₂ jeweils in Massen-%, $4 \pi \sigma_{\max}$ in $\mu\text{T} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ angegeben) beträgt.



WO 02/092866 A2

Beschreibung

Verbundwerkstoff und Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff, bestehend aus einem Hartmetall- oder Cermet-Substratkörper, der mit mindestens einer Diamantschicht überzogen ist.

Solche Verbundwerkstoffe finden insbesondere als Zerspanungswerkzeuge und als Bauteile Verwendung.

Unter Hartmetallen werden generell Legierungen verstanden, die aus einem oder mehreren Hartstoff(en) und einem oder mehreren Bindemetall(en) bestehen. Als Hartstoffe kommen insbesondere Carbide der IVa- bis VIa-Gruppe des Periodensystemes in Betracht, wobei WC stets vorhanden ist und den überwiegenden Anteil bildet. Bindemetalle sind Eisen, Cobalt und Nickel, vorzugsweise Cobalt, die in der Legierung einen 2 bis 25 Massen%igen Anteil im Hartmetall darstellen. Cermets sind hochtitanacarbonitridhaltige Hartmetalle, bei denen die Hartstoffphase ausschließlich aus Carbonitriden der Elemente der IVa bis VIa-Gruppe des Periodensystems besteht.

Es ist auch bekannt, dass bei WC-Co-Hartmetallen Zusatzstoffe wie TaC und/oder NbC in geringen Anteilen bis zu 3 Massen% zur Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften und der Bruchzähigkeit der Verbundstoffe dienen können. Zusätze in Form von VC und/oder Cr₃C₂ werden in feinkörnigen (WC < 1 µm) Hartmetallen als sogenannte Kornwachstumshemmer bis zu 10 Massen% bezogen auf den Bindemetallgehalt zugegeben. Bei dem gängigsten Verfahren zur Herstellung eines Hartmetall-Substratkörpers werden pulverförmige Ausgangsstoffe (Hartstoffe und Bindemetalle) in der gewünschten Zusammensetzung gemahlen, granuliert, zu einem sogenannten Grünling verpreßt, der anschließend gesintert und

ggf. durch heißisostatisches Pressen nachbehandelt wird, um die gewünschte Dichte zu erzielen. Die Einstellung des C-Gehaltes ist in den Hartmetallen von entscheidender Bedeutung. Die gesinterten Gefüge sollten weder eine η -Phase noch freien Kohlenstoff (C-Porosität) aufweisen.

Es ist auch allgemein bekannt, solche Substratkörper mittels eines CVD-Verfahrens mit einer Diamantbeschichtung zu versehen. Allerdings, und wie bereits in der DE 199 14 585 C1 erwähnt, ist häufig nicht zu vermeiden, dass Diamantbeschichtungen abplatzen und hierdurch das Werkzeug unbrauchbar wird. Um solche Abplatzungen zu vermeiden, werden in den EP 0 279 898 B1, der EP 0 752 293 A2, der US 5 139 372 und auch der DE 199 14 585 C1 mehrlagige Kohlenstoff- bzw. Diamant-Beschichtungen vorgeschlagen, bei denen sich die einzelnen Lagen durch verschiedene Diamantanteile, Druckspannungen oder Elastizitätsmodule unterscheiden. Bei grobkörnigen Hartmetallen ist die noch zufriedenstellende Haftung der Diamantschicht auf Verklammerungseffekte an der Substratoberfläche zurückzuführen. Dennoch sind die mit solchen Verbundkörpern erreichbaren Standzeiten noch unbefriedigend.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Verbundwerkstoff und ein Verfahren zu dessen Herstellung anzugeben, bei dem bzw. mit dem eine bessere Haftung der Diamantbeschichtung auf feinkörnigen Hartmetall- oder Cermet-Substratkörpern gewährleistet ist.

Diese Aufgabe wird durch den Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 gelöst.

Erfindungsgemäß wird der C-Gehalt des Hartmetall- oder Cermet-Substratkörpers zwischen 89 % und 99 %, vorzugsweise zwischen 94 % und 99 %, des maximal möglichen C-Gehaltes, bei dem noch

keine C-Porosität auftritt, eingestellt. Bei Hartmetallen mit Co-Binder kann der zulässige Bereich für den C-Gehalt auch über die magnetische Sättigungspolarisation angegeben werden, wobei $4 \pi \sigma$ 89 bis 99 %, vorzugsweise 94 bis 99 %, von $4 \pi \sigma_{\max} = 2 \text{ Co} - 2,2 \text{ Cr}_3\text{C}_2$ beträgt (Co und Cr_3C_2 jeweils in Massen-%, $4 \pi \sigma_{\max}$ in $\mu\text{T} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ angegeben).

Cobalt zählt zu den sogenannten Ferromagnetika, so dass eine Aufmagnetisierung eines Hartmetalles zu einem Anstieg der magnetischen Induktion (magnetischen Flußdichte) bis zu einem Maximalwert führt, der als magnetische Sättigung bezeichnet wird. Die magnetische Sättigung wird sowohl durch die den ferromagnetischen cobaltreichen Mischkristall der Bindephase kennzeichnenden magnet-physikalischen Eigenschaften als auch durch das Volumen des Ferromagnetikums bestimmt. Maßgeblichen Einfluß auf die magnetische Sättigungspolarisation hat jedoch der Kohlengrad der Hartmetalllegierung. Der Kohlenstoffgehalt ist in einem Monowolframcarbid bei einem stöchiometrischen Gehalt von 6,13 % Kohlenstoff ausgeglichen. Bei einem Atomverhältnis W : C unter 1 scheidet sich Kohlenstoff in Form von Graphit und bei einem Atomverhältnis W : C, das wesentlich über 1 liegt, die sogenannte η -Phase aus. Bei einer Unterkohlung, d.h. einem Wolfram-Überschuß löst sich Wolfram in Cobalt, wobei es ab einem gewissen Unterkohlungsgrad zur Ausbildung einer Doppelcarbidphase $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ der η -Phase kommt. Durch diese Cobalt-Bindung sinkt der ferromagnetische Anteil, was mit einer geringeren magnetischen Sättigung einhergeht. Auch Cr_3C_2 -Zusätze erniedrigen die Sättigungspolarisation, da in der Co-Binderphase bis zu 10 Massen% Cr_3C_2 in Lösung gehen kann.

Maßgeblich für die erreichbare Härte des fertiggesinterten Hartmetallkörpers ist auch die Korngröße der Carbidteilchen, insbesondere der Wolframcarbide. Um geringe Korngrößen zu erhalten, werden Dotierungen zur Hemmung des Kornwachstums wie

z.B. VC, Cr₃C₂ und/oder (Ta,Nb)C den Ausgangsmischungen beigegeben. VC ist im Hinblick auf die Wachstumshemmung am wirksamsten und führt zudem zu einer Erhöhung der Härte des Hartmetallkörpers. Cr₃C₂-Dotierungen bewirken ein gleichmäßiges Gefüge mit guter Bruchzähigkeit, die sich auch durch TaC- und/oder NbC-Dotierungen verbessern läßt.

Bei der Diamantbeschichtung der genannten Hartmetallkörper, die in einer kohlenstoffhaltigen Atmosphäre mittels eines CVD-Prozesses durchgeführt wird, besteht die Gefahr, dass im Hartmetallkörper enthaltenes Vanadium und das Bindermetall Co zur Oberfläche diffundiert, was nach den erfindungsgemäßen Erkenntnissen zu einer schlechteren Haftung der Diamantbeschichtung auf dem Hartmetallkörper führt. Überraschenderweise läßt sich die Haftung der Diamantbeschichtung erheblich verbessern, wenn der C-Gehalt des Hartmetalles auf 89 % bis 99 %, vorzugsweise auf 94 % bis 99 %, des maximalen C-Gehaltes (C_{max}) beschränkt wird, bei dem C-Porosität auftritt. Bei Hartmetallen mit Co-Binder kann dieser Bereich auch über 4πσ angegeben werden, wobei 4πσ 89 bis 99 %, vorzugsweise 94 bis 99 %, von 4πσ_{max} = 2 Co - 2,2 Cr₃C₂ beträgt (Co und Cr₃C₂ jeweils in Massen-%, 4πσ_{max} in μT · m³ · kg⁻¹ angegeben).

Vorzugsweise besitzt der Hartmetallsubstratkörper eine Zusammensetzung mit 2 bis 10 Massen%, vorzugsweise 3 bis 7 Massen% Co als Bindemetall und bis zu 3 Massen% TaC und/oder NbC sowie, bezogen auf den Bindemetallgehalt, bis zu 10 Massen% VC und/oder Cr₃C₂, Rest WC.

Um den gewünschten Kohlenstoffgehalt im Hartmetallkörper zu erhalten, können unterschiedliche verfahrenstechnische Maßnahmen getroffen werden. Zunächst kann der Kohlenstoff-Gehalt im Pulver-Mischungsansatz entsprechend hoch eingestellt werden, um eine genügende Sättigung zu erzeugen. Da jedoch während des Hartmetall-Sintervorganges die verwendete Gasatmosphäre, die

Temperatur, der Druck sowie die den Sintertemperaturen ausgesetzten Ofenbestandteile, z.B. Graphitheizstäbe, ebenfalls Einflüsse auf das Sinterprodukt haben, wird vorzugsweise das in Anspruch 3 beschriebene Verfahren verwendet, wonach die pulverförmigen Ausgangsstoffe gemahlen, granuliert, zu einem Grünling verpreßt und der Grünling anschließend gesintert und ggf. der fertiggestellte Sinterkörper vor der Diamantbeschichtung nachbehandelt wird.

Um eine nicht gewünschte Unterkohlung des fertigen Sinterkörpers zu vermeiden, wird vorzugsweise der Grünling in der Aufheizphase bei einer Temperatur von 800°C bis 1100°C, insbesondere 900°C in einer Atmosphäre aus H₂ mit bis zu 1 Vol.% CH₄ unter einem Druck von 1 bar oder in einer Atmosphäre aus Ar mit mindestens 0,1 Vol.% CH₄ unter einem Druck \geq 1 bar einer Wärmebehandlung unterzogen, durch die die in der Ausgangspulvermischung eingestellte fehlende C-Absättigung durch Aufkohlung nachgeholt wird. Diese Aufkohlung vor der Sinterung kann während der Aufheizphase zur Sintertemperatur erfolgen.

Alternativ hierzu ist es nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung möglich, den fertiggesinterten Sinterkörper, der einen zu geringen Kohlenstoffgehalt aufweist, bei einer Temperatur zwischen 1000°C und 1350°C in einer bis zu 1 Vol.% CH₄ enthaltenen Gasatmosphäre zur Aufkohlung der oberflächennahen Schichten in einer Eindringtiefe von 200 bis 500 µm nachzubehandeln.

Diese Nachbehandlung kann auch in einer CVD-Beschichtungsanlage in situ vor der Diamantabscheidung durchgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, die vorgenannten Verfahrenstechniken miteinander zu kombinieren, um die Optimierung des Kohlenstoffgehaltes sicherzustellen.

Vorzugsweise wird der hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes optimal eingestellte fertiggesinterte und ggf. durch heiß-isostatisches Pressen nachbehandelte Sinterkörper vor der Beschichtung noch zusätzlichen Vorbehandlungsschritten wie Strahlen, Reinigen, Ätzen, Bekeimen, dem Einbringen von Fremdelementen in die Oberfläche oder dem Aufbringen von Zwischenschichten unterzogen.

Vor der CVD-Diamantbeschichtung ist es in der Regel notwendig, den Binder durch naßchemisches Ätzen (oder andere geeignete Maßnahmen) aus der Oberfläche zu entfernen, wodurch auch in den oberflächennahen Randschichten eine Bindemetallverarmung bewirkt wird, die sich positiv auf die Haftfestigkeit der nachfolgend aufgetragenen Diamantbeschichtung auswirkt, es sei denn, dass durch die Herstellung bereits eine entsprechende Binderarmung oder -entfernung bewirkt worden ist.

Es können alle Arten von Ätz- und CVD-Diamantbeschichtungsverfahren verwendet werden. Diese Verfahren sind nach dem Stand der Technik bekannt. Als zusätzliche Unterstützung können die Substrate mit feinen Diamantkeimen belegt werden, um die Keimdichte zu erhöhen. Auch ein erster Vorbehandlungsschritt durch moderates Strahlen mit Abrasivmitteln kann zweckmäßig sein. Dieser Schritt dient dazu, die Oberfläche aufzurauen, schädliche Produkte aus vorgeschalteten Prozessen zu entfernen und/oder die Schneidkante zu verrunden. Vor jedem der Vorbehandlungsschritte sind in der Regel angepasste Reinigungsschritte notwendig. Weniger gebräuchlich, aber möglich sind Vorbehandlungsverfahren, die Fremdelemente in die Oberflächenzonen einbringen, oder mit deren Hilfe Zwischenschichten aufgebracht werden.

In einem ersten Ausführungsbeispiel wird eine pulverförmige Ausgangsmischung (Korngröße der Ausgangspulver ca. 0,7 μm) mit

den Bestandteilen 93,07 % WC, 0,20 % VC, 0,53 Cr₃C₂ und 6,20 % Co miteinander vermahlen, granuliert, zu einem Grünling verpreßt und anschließend gesintert. Zur Einstellung des Kohlenstoffgehaltes im Hartmetallkörper wurde der Sintervorgang so gestaltet, dass während der Vakuum-Aufheizphase bei 850°C eine Haltezeit von 2 Std. und eine Gasatmosphäre von H₂ mit 0,5 Vol.CH₄ bei einem Druck von 1000 mbar zwischengeschaltet wurde. Der so erhaltene Hartmetallsinterkörper besitzt eine magnetische Sättigungspolarisation von 97 % des Maximalwertes.

In einem zweiten Ausführungsbeispiel wird eine Ausgangsmischung mit den Bestandteilen: 91,75 % WC, 0,94 % TaC, 0,62 % NbC, 0,14 % VC und 6,55 % Co miteinander vermahlen, granuliert, zu einem Grünling verpreßt und anschließend gesintert. Zur Einstellung des Kohlenstoffgehaltes im Hartmetallkörper wurde der Sintervorgang so gestaltet, dass während der Vakuum-Aufheizphase nach Erreichen einer Temperatur von 950°C die Temperatur unter einem Argon-Gasdruck von 900 mbar wieder auf 850°C abgesenkt wird. Es folgt eine Standzeit von 2,5 Stunden bei 850°C unter einer Gasatmosphäre von H₂ mit 0,5 Vol.% CH₄ bei einem Druck von 1000 mbar. Anschließend wird unter Vakuum der Sinterzyklus zu Ende geführt. Der so erhaltene Hartmetallsinterkörper besitzt eine magnetische Sättigungspolarisation von 97,5 % des Maximalwertes.

Vor der Beschichtung der vorgenannten Hartmetallkörper werden diese einem 30-minütigen Reinigen in Aceton mittels Ultraschall, einem 10-minütigen Ätzen der Oberfläche in einer 25 Vol.-%igen Salpetersäure bei Raumtemperatur, einem 30-minütigen Bekeimen im Ultraschallbad in Ethanol mit 6 g/l Diamantpulver mit einer mittleren Korngröße von 5 µm und einem erneuten 30-minütigen Reinigen in Aceton mittels Ultraschall unterzogen.

Zur Beschichtung der derart vorbehandelten Körper in einer Hot-Filament-Anlage wird eine Gasatmosphäre aus 1 Vol.-% CH₄ und 99 Vol.-% H₂ sowie folgende Beschichtungsparameter eingestellt:

Substrattemperatur:	850°C
Filament-Temperatur:	2000°C
Gesamtdruck:	2000 Pa
Mittlerer Abstand zu den Filamenten:	10 mm
Beschichtungsdauer:	18 h
Gesamtgasfluß pro 1 Anlagenvolumen:	25 ml/n/min
(mln bezeichnet "Norm"-ml, die sich auf den physischen Normzustand bei 0°C (= 273,15 K) und 101325 Pa beziehen).	

Die mit dieser Beschichtung erhaltene Schicht hatte eine Dicke von etwa 6 µm.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel werden fertiggesinterte, geschliffene oder ungeschliffene Hartmetallkörper der Zusammensetzung 91,75 % WC, 0,94 % TaC, 0,62 % NbC, 0,14 % VC und 6,55 % Co, deren Kohlenstoffgehalt bei 85 % des maximalen C-Gehaltes und damit unterhalb des für die Haftung einer Diamantschicht vorteilhaften Bereiches von 89 % bis 99 %, vorzugsweise 94 % bis 99 % liegt, 30 Minuten in Ultraschall gereinigt, 10 Minuten in einer 25 %-igen Salpetersäure bei Raumtemperatur geätzt, 30 Minuten in Ultraschall in Ethanol mit 6 g/l Diamantpulver mit einer mittleren Korngröße von 5 µm bekeimt, 30 Minuten in Ultraschall nachgereinigt und in die Hot-Filament-Beschichtungsanlage verbracht. Zur Aufkohlung der oberflächennahen Schichten werden die Hartmetallkörper eine Stunde bei 1100°C in einer Gasatmosphäre aus H₂ mit 0,5 Vol% CH₄ bei 1000 mbar Gesamtdruck behandelt. Zur Aufbringung der Beschichtung wird die Substrattemperatur auf 850°C erniedrigt und der Prozess genau so gefahren wie er bereits zuvor beschrieben worden ist. Die in diesem Beispiel erhaltene Schicht hatte eine Dicke von ca. 6 µm.

Ergänzend wird auf das in der WO 00/60137 beschriebene mehrstufige Diamant-Beschichtungsverfahren verwiesen, das ebenfalls verwendet werden kann.

Die Verbesserung der Schichthaftung mit zunehmendem C-Gehalt bzw. zunehmender Sättigungspolarisation läßt sich an folgendem Beispiel entnehmen:

Die jeweils untersuchten Proben mit einer Zusammensetzung von 6,55 Massen% Co, 0,14 Massen% VC, Rest WC, besaßen nach der entsprechenden vorbeschriebenen Behandlung eine magnetische Sättigungspolarisation bzw. $4 \pi \sigma$ -Werte, die in folgenden Bereichen lagen:

Bereichs-Nr.	% des maximal möglichen C-Gehaltes, bei dem noch keine C-Porosität auftritt	$4 \pi \sigma$ $\mu T \cdot m^3 \cdot kg^{-1}$
1	80-88 %	10,5-10,8
2	89-93 %	11,7-11,8
3	94-99 %	12,8-13,0

Jeweils drei mit etwa gleich dicken Diamantschichten überzogene Versuchskörper, die den obengenannten Bereichen zuzuordnen waren, wurden einem Strahlverschleißtest mit einer maximalen Versuchszeit von 120 s unterzogen, wobei sich die Diamantschicht der Vergleichskörper gemäß Bereich 1 nach 7 s, 2 s und 14 s bereits ablöste, die Diamantschicht der Vergleichskörper gemäß Bereich 2 nach 6 s, 30 s und 55 s bereits ablöste und die Diamantschicht der Vergleichskörper gemäß Bereich 3 noch nach 120 s intakt war. Dies zeigt, dass insbesondere mit magneti-

schen Sättigungspolarisationen zwischen 94 und 99 % eine längstmögliche Haftung der Diamantbeschichtung auf dem Hartmetallsubstratkörper erreichbar ist.

Patentansprüche

1. Verbundwerkstoff, bestehend aus einem Hartmetall- oder Cermet-Substratkörper, der mit mindestens einer Diamantschicht überzogen ist,
dadurch gekennzeichnet,
dass der C-Gehalt des Hartmetall- oder Cermet-Substratkörpers zwischen 89 % und 99 %, vorzugsweise zwischen 94 % und 99 %, des maximal möglichen Gehaltes, bei dem noch keine C-Porosität auftritt, beträgt oder bei Hartmetall-Substratkörpern mit Co-Binder die magnetische Sättigungspolarisation
89 bis 99 %, vorzugsweise 94 bis 99 % der maximalen magnetischen Sättigungspolarisation $4 \pi \sigma_{\max} = 2 \text{ Co} - 2,2 \text{ Cr}_3\text{C}_2$ beträgt (Co und Cr_3C_2 jeweils in Massen-%, $4 \pi \sigma_{\max}$ in $\mu\text{T} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ angegeben) beträgt.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Hartmetall-Substratkörper 2 bis 10 Massen%, vorzugsweise 3 bis 7 Massen% Cobalt als Bindemetall und bis zu 3 Massen% TaC und/oder NbC sowie, bezogen auf die Bindephase, bis zu 10 Massen% VC und/oder Cr_3C_2 Rest WC mit einer Feinkörnigkeit $\leq 1 \mu\text{m}$ aufweist.
3. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die pulverförmigen Ausgangsstoffe gemahlen, granuliert, zu einem Grünling verpreßt und der Grünling anschließend gesintert, der fertiggestellte Sinterkörper ggf. nachbehandelt und schließlich beschichtet wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Grünling in der Aufheizphase bei einer Temperatur von 800°C bis 1100°C , vorzugsweise bei 900°C , in einer Atmosphäre aus H_2 mit bis zu 1 Vol.% CH_4 unter einem Druck

von 1 bar oder in einer Ar-Atmosphäre mit $\geq 0,1$ Vol.% CH₄ unter einem Druck ≥ 1 bar wärmebehandelt wird, um den gewünschten C-Gehalt einzustellen.

4. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die pulverförmigen Ausgangsstoffe gemahlen, granuliert, zu einem Grünling verpreßt und der Grünling anschließend gesintert, der fertiggestellte Sinterkörper ggf. nachbehandelt und schließlich beschichtet wird, dadurch gekennzeichnet, dass der C-ungesättigte fertiggesinterte Hartmetall-Sinterkörper bei einer Temperatur zwischen 1250°C und 1350°C in einer bis zu 1 Vol.% CH₄ enthaltenen Gasatmosphäre zur Aufkohlung der oberflächennahen Schichten in einer Eindringtiefe von 200 µm bis 500 µm nachbehandelt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der fertiggesinterte und ggf. nachbehandelte Sinterkörper vor der Beschichtung noch zusätzlichen Vorbehandlungsschritten wie Strahlen, Reinigen, Ätzen, Bekeimen, dem Einbringen von Fremdelementen in die Oberfläche oder dem Aufbringen von Zwischenschichten unterzogen wird.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. November 2002 (21.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/092866 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 30/00, [DE/DE]; Michaelstrasse 22, 45138 Essen (DE). KASSEL, Dieter [DE/DE]; Speckbahn 36, 58456 Witten (DE).
C22C 29/08, 1/05
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/01710 (74) Anwalt: VOMBERG, Friedhelm; Schulstrasse 8, 42653 Solingen (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Mai 2002 (13.05.2002) (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, HU, IL, IN, JP, PL, US.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 24 051.1 16. Mai 2001 (16.05.2001) DE
101 30 590.7 27. Juni 2001 (27.06.2001) DE
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WIDIA GMBH [DE/DE]; Münchener Strasse 90, 45145 Essen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DREYER, Klaus
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 13. März 2003
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL COVERED WITH A DIAMOND LAYER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: MIT EINER DIAMANTSCHICHT ÜBERZOGENER VERBUNDWIRKSTOFF UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a composite material, comprising a hard metal or cermet substrate body, coated with at least one diamond layer. According to the invention, the adhesion of the diamond layer on fine-grained hard metal or cermet substrate bodies may be improved, whereby the C content of the hard metal or cermet substrate body lies between 89 % and 99 %, preferably between 94 % and 99 % of the maximum possible content at which C porosity occurs, or, for hard metal substrate bodies with Co binder, the magnetic saturation polarisation is 89 to 99 %, preferably 94 to 99 % of the maximum saturation polarisation $4 \pi \sigma_{\max} = 2 \text{ Co} - 2,2 \text{ Cr}_3\text{C}_2$, (Co and Cr_3C_2 each given in mass % and $4 \pi \sigma_{\max}$ in $\mu\text{T} \cdot \text{m}_3 \cdot \text{kg}^{-1}$).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff, bestehend aus einem Hartmetall- oder Cermet-Substratkörper, der mit mindestens einer Diamantschicht überzogen ist. Um die Haftung der Diamantbeschichtung auf feinkörnigen Hartmetall- oder Cermet-Substratkörpern zu verbessern, wird vorgeschlagen, dass der C-Gehalt des Hartmetall- oder Cermet-Substratkörpers zwischen 89 % und 99 %, vorzugsweise zwischen 94 % und 99 %, des maximal möglichen Gehaltes, bei der C-Porosität auftritt, beträgt oder bei Hartmetall-Substratkörpern mit Co-Binder die magnetische Sättigungspolarisation 89 bis 99 %, vorzugsweise 94 bis 99 % der maximalen magnetischen Sättigungspolarisation $4 \pi \sigma_{\max} = 2 \text{ Co} - 2,2 \text{ Cr}_3\text{C}_2$ beträgt (Co und Cr_3C_2 jeweils in Massen-%, $4 \pi \sigma_{\max}$ in $\mu\text{T} \cdot \text{m}_3 \cdot \text{kg}^{-1}$ angegeben) beträgt.

WO 02/092866 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 02/01710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C23C30/00 C22C29/08 C22C1/05		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C22C C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5 310 605 A (BALDONI II J GARY ET AL) 10 May 1994 (1994-05-10) abstract column 1, line 6 - line 26 column 3, line 33 - column 4, line 20 column 7, line 5 - line 23 claims 1, 17-24 ----- -/--	1 2-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 December 2002		Date of mailing of the international search report 20/12/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ceulemans, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 02/01710

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 660 050 A (ILER RALPH K ET AL) 2 May 1972 (1972-05-02)	1
A	abstract column 1, line 5 - line 14 column 2, line 57 - column 3, line 9 column 4, line 26 - line 32 column 5, line 11 - line 47 column 6, line 27 - line 32 column 9, line 12 - line 55 column 11, line 23 - line 61 claims 1,2,4,6	2-4
X	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 200121 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1998-249846 XP002224429 & SE 514 667 C (SANDVIK AB), 2 April 2001 (2001-04-02)	1
A	abstract	3-5
E	----- US 2002/112896 A1 (GRIES BENNO ET AL) 22 August 2002 (2002-08-22)	1
A	abstract paragraph '0018! - paragraph '0022! paragraph '0025!	2
X	----- US 4 579 713 A (LUETH ROY C) 1 April 1986 (1986-04-01)	3
A	abstract column 1, line 7 - line 11 column 2, line 30 - line 48 column 3, line 67 - column 4, line 2 claims 1,4,8	4,5
X	----- US 4 820 482 A (FISCHER UDO K R ET AL) 11 April 1989 (1989-04-11)	4
A	column 1, line 45 - line 64 column 2, line 35 - line 39 claims 1,5,8-10; figure 1; examples 1,3	3,5
A	----- EP 0 629 713 A (VALENITE INC) 21 December 1994 (1994-12-21) the whole document	1-5
A	----- DE 199 22 057 A (WIDIA GMBH) 16 November 2000 (2000-11-16) the whole document -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 02/01710

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5310605	A	10-05-1994	NONE	
US 3660050	A	02-05-1972	AT 299562 B BE 751884 A1 CA 924738 A1 CH 545347 A DE 2030666 A1 ES 380992 A1 FR 2047071 A5 GB 1315368 A JP 49031403 B LU 61174 A1 NL 7009125 A SE 7411630 A SE 7411631 A ZA 7004219 A	26-06-1972 14-12-1970 17-04-1973 15-12-1973 07-01-1971 01-04-1973 12-03-1971 02-05-1973 21-08-1974 24-08-1970 28-12-1970 16-09-1974 16-09-1974 31-03-1971
SE 514667	C	02-04-2001	SE 514667 C2 SE 9602815 A	02-04-2001 20-01-1998
US 2002112896	A1	22-08-2002	SE 0101561 A WO 02052054 A1	23-06-2002 04-07-2002
US 4579713	A	01-04-1986	NONE	
US 4820482	A	11-04-1989	SE 456428 B AT 71984 T BR 8702375 A CA 1285777 A1 DE 3776197 D1 EP 0247985 A2 FI 872093 A ,B, IE 59930 B1 IN 169351 A1 JP 63024032 A SE 8602146 A ZA 8703144 A	03-10-1988 15-02-1992 17-02-1988 09-07-1991 05-03-1992 02-12-1987 13-11-1987 04-05-1994 28-09-1991 01-02-1988 13-11-1987 27-10-1987
EP 0629713	A	21-12-1994	US 5494635 A CA 2118749 A1 EP 0629713 A2 JP 6329486 A	27-02-1996 21-11-1994 21-12-1994 29-11-1994
DE 19922057	A	16-11-2000	DE 19922057 A1 AT 221140 T WO 0003047 A1 DE 59902135 D1 EP 1095168 A1	16-11-2000 15-08-2002 20-01-2000 29-08-2002 02-05-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen
PCT/DE 02/01710

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C23C30/00 C22C29/08 C22C1/05

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C22C C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X A	US 5 310 605 A (BALDONI II J GARY ET AL) 10. Mai 1994 (1994-05-10) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 26 Spalte 3, Zeile 33 - Spalte 4, Zeile 20 Spalte 7, Zeile 5 - Zeile 23 Ansprüche 1,17-24 --- -/--	1 2-4

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

10. Dezember 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ceulemans, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen
PCT/DE 02/01710

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 660 050 A (ILER RALPH K ET AL) 2. Mai 1972 (1972-05-02)	1
A	Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 14 Spalte 2, Zeile 57 - Spalte 3, Zeile 9 Spalte 4, Zeile 26 - Zeile 32 Spalte 5, Zeile 11 - Zeile 47 Spalte 6, Zeile 27 - Zeile 32 Spalte 9, Zeile 12 - Zeile 55 Spalte 11, Zeile 23 - Zeile 61 Ansprüche 1,2,4,6 ----	2-4
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200121 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1998-249846 XP002224429 & SE 514 667 C (SANDVIK AB), 2. April 2001 (2001-04-02)	1
A	Zusammenfassung ----	3-5
E	US 2002/112896 A1 (GRIES BENNO ET AL) 22. August 2002 (2002-08-22)	1
A	Zusammenfassung Absatz '0018! - Absatz '0022! Absatz '0025! ----	2
X	US 4 579 713 A (LUETH ROY C) 1. April 1986 (1986-04-01)	3
A	Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 11 Spalte 2, Zeile 30 - Zeile 48 Spalte 3, Zeile 67 - Spalte 4, Zeile 2 Ansprüche 1,4,8 ----	4,5
X	US 4 820 482 A (FISCHER UDO K R ET AL) 11. April 1989 (1989-04-11)	4
A	Spalte 1, Zeile 45 - Zeile 64 Spalte 2, Zeile 35 - Zeile 39 Ansprüche 1,5,8-10; Abbildung 1; Beispiele 1,3 ----	3,5
A	EP 0 629 713 A (VALENITE INC) 21. Dezember 1994 (1994-12-21) das ganze Dokument ----	1-5
A	DE 199 22 057 A (WIDIA GMBH) 16. November 2000 (2000-11-16) das ganze Dokument -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen
 PCT/DE 02/01710

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5310605	A	10-05-1994	KEINE	
US 3660050	A	02-05-1972	AT 299562 B BE 751884 A1 CA 924738 A1 CH 545347 A DE 2030666 A1 ES 380992 A1 FR 2047071 A5 GB 1315368 A JP 49031403 B LU 61174 A1 NL 7009125 A SE 7411630 A SE 7411631 A ZA 7004219 A	26-06-1972 14-12-1970 17-04-1973 15-12-1973 07-01-1971 01-04-1973 12-03-1971 02-05-1973 21-08-1974 24-08-1970 28-12-1970 16-09-1974 16-09-1974 31-03-1971
SE 514667	C	02-04-2001	SE 514667 C2 SE 9602815 A	02-04-2001 20-01-1998
US 2002112896	A1	22-08-2002	SE 0101561 A WO 02052054 A1	23-06-2002 04-07-2002
US 4579713	A	01-04-1986	KEINE	
US 4820482	A	11-04-1989	SE 456428 B AT 71984 T BR 8702375 A CA 1285777 A1 DE 3776197 D1 EP 0247985 A2 FI 872093 A ,B, IE 59930 B1 IN 169351 A1 JP 63024032 A SE 8602146 A ZA 8703144 A	03-10-1988 15-02-1992 17-02-1988 09-07-1991 05-03-1992 02-12-1987 13-11-1987 04-05-1994 28-09-1991 01-02-1988 13-11-1987 27-10-1987
EP 0629713	A	21-12-1994	US 5494635 A CA 2118749 A1 EP 0629713 A2 JP 6329486 A	27-02-1996 21-11-1994 21-12-1994 29-11-1994
DE 19922057	A	16-11-2000	DE 19922057 A1 AT 221140 T WO 0003047 A1 DE 59902135 D1 EP 1095168 A1	16-11-2000 15-08-2002 20-01-2000 29-08-2002 02-05-2001